ABBAU DER LAURINSÄURE

BIS ZUR

CAPRINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

PAUL EHESTAEDT

AUS

CREMMEN

BEI BERLIN.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1886.

ABBAU DER LAURINSÄURE

BIS ZUR

CAPRINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B

VON

PAUL EHESTAEDT

AUS

CREMMEN

BEI BERLIN.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1886.

Seinem theuren Vater

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0061

Die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide der aliphatischen Reihe, welche in den letzten Jahren von Hrn. Prof. A. W. Hofmann[1]) eingehend studirt worden ist, hat eine Reihe neuer Bildungsweisen und Umsetzungen der Amine und Amide kennen gelehrt, deren Verwerthung in wachsendem Umfange nicht verfehlen wird, der Wissenschaft mannigfache neue Thatsachen zuzuführen.

Im Folgenden beabsichtigt der Verfasser die Ergebnisse von Versuchen mitzutheilen, in welchen die eben angedeutete Reaction in Reihen angewendet wurde, auf welche sie bisher nicht ausgedehnt worden ist. Es wird sich daher empfehlen, dieser Mittheilung eine kurze Skizze der Hauptergebnisse der Hofmann'schen Untersuchungen voranzuschicken.

Da Ausgangspunkt sämmtlicher Untersuchungen die Säureamide sind, so soll hier in erster Linie der neuen Darstellungsweise dieser Körper gedacht werden, welche Hofmann[2]) bei dieser Gelegenheit gefunden hat.

---

[1]) A. W. Hofmann, Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIV, 2725. XV, 407, 752, 762. XVII, 1406.

[2]) Hofmann, Berichte d. deutsch. chem. Ges. XV, 977.

Bisher hat man im Wesentlichen vier Methoden für Gewinnung von Säureamiden in Anwendung gebracht, nämlich:

1. Destillation der Ammoniaksalze der betreffenden Säuren (Dumas[1]),

2. Behandlung der Säureester mit Ammoniak (Liebig[2])

3. Einwirkung der Säurechloride oder Anhydride auf Ammoniakgas (Liebig und Wöhler[3]),

4. Addition von einem Molecul Wasser zu den Säurenitrilen (Cyaniden der Alkoholradicale).

Zu diesen vier Methoden, von denen eine jede manches zu wünschen übrig lässt, hat Hofmann eine fünfte hinzugefügt, indem er die trocknen oder nahezu trocknen Ammoniaksalze fünf bis sechs Stunden lang im Einschlussrohr bei 230° C. digeriren lässt und auf diesem Wege in den meisten Fällen 70—80 Procent der theoretischen Ausbeute an Amid erhält. Hofmann empfiehlt diese Methode für alle Säuren der aliphatischen Reihe bis zur Caprinsäure hinauf. In den Reihen mit höherem Kohlenstoffgehalt, zumal solchen, in denen die Säure bei gewöhnlicher Temperatur einen festen Körper bildet, stellen sich der Gewinnung des Ammoniaksalzes nachgerade solche Schwierigkeiten in den Weg, dass er es vorzieht, an ihrer Stelle die Aether mit starkem Ammoniakwasser unter Druck zu digeriren, eine Operation, welche in der Regel eine Temperatur von 200—220° C. in Anspruch nimmt.

Lässt man nun Brom in alkalischer Lösung auf

---

[1]) Dumas, Ann. chim. phys. [2] XLIV, 142.

[2]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. IX, 129.

[3]) Liebig und Wöhler, Ann. Chem. Pharm. III, 262.

diese Amide einwirken, so erhält man eine ganze Reihe neuer Körper.

Es entstehen:

1. das Amin der nächst niederen Reihe,

2. das Nitril, ebenfalls mit einem Atom Kohlenstoff weniger,

3. der gemischte Harnstoff mit dem Säureradical derselben und dem Alkoholrest der niedrigeren Reihe. Dieses sind die drei leicht fassbaren Produkte; es verlaufen aber neben der Hauptreaction noch mehrere Nebenreactionen.

Die Verhältnisse, um einen dieser Körper in vorwiegendem Maasse zu erhalten, sind gewöhnlich folgende: 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Amid für Amin-, 1 Mol. Brom auf 2 Mol. Amid für Harnstoff-, 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Amid für Nitril-Bildung, bei Anwendung der zur Reaction nöthigen Menge Alkali.

Die Umsetzungsgleichungen für die genannten drei Fälle sind also:

I. $R\,CO\,NH_2 + Br\,Br + 4\,KOH =$
$R\,NH_2 + 2\,K\,Br + K_2\,CO_3 + 2\,H_2\,O.$

II. $2\,R\,CO\,NH_2 + Br\,Br + 2\,KOH =$
$CO\begin{matrix}\diagup NH\,R \\ \diagdown NH\,R\,CO\end{matrix} + 2\,K\,Br + 2\,H_2\,O.$

III. $R'\,CH_2\,CO\,NH_2 + 3\,Br\,Br + 8\,KOH =$
$R'\,CN + 6\,K\,Br + 6\,H_2\,O + K_2\,CO_3.$[1])

Die vorstehenden Gleichungen geben nur das Endresultat der Reaction; in Wirklichkeit entsteht eine ganze Reihe von Zwischenprodukten, so unter anderen der Körper $R\,CO\,NH\,Br$ und $R\,CO\,N\,Br_2$, welche von

[1]) $R = R'CH_2$.

A. W. Hofmann in den niederen Reihen isolirt dargestellt worden sind.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass selbst bei genauester Innehaltung obiger Verhältnisse sich stets verschiedene den Nebenreactionen angehörige Körper bilden, welche die Ausbeute nicht unwesentlich beeinträchtigen. Bei der Amindarstellung, zumal in kohlenstoffreicheren Reihen, schon etwa von der neunten ab, wird die Harnstoffbildung nachgerade die Hauptreaction, so dass man von der Amindarstellung auf dem beschriebenen Wege ganz absehen muss. Es erweist sich hier zweckmässig, auf Harnstoff zu arbeiten und denselben entweder durch Einschliessen mit concentrirter Salzsäure oder Destilliren mit gepulvertem Kaliumhydrat in das Amin und Kohlensäure einerseits und die Säure und Ammoniak andrerseits zu zerlegen. Aber auch die Nitrilbildung geht in den höheren Reihen nicht mehr in erwünschter Weise vor sich. In der neunten beträgt sie nur noch 25—30 Procent, während in der zwölften geradezu nur noch Spuren entstehen, auch wenn man die Menge des Broms vermehrt.

Die letzte der bisher über diesen Gegenstand von A. W. Hofmann[1]) veröffentlichten Abhandlungen beschreibt den Abbau der aliphatischen Säurereihe durch Umwandlung der Amide in kohlenstoffärmere Nitrile, und giebt gleichzeitig interessante Anhaltspunkte zur Aufklärung der Constitution der bekannten Fettsäuren. Aus dem erhaltenen Nitril wurde durch Wasseraddition das Amid dargestellt, und aus diesem wieder das Nitril der nächst niederen Reihe und so fort. Auf diese

) Hofmann, Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVII, 1406.

Weise gelang es, die Nonoxylsäure bis zur Valeriansäure abzubauen; hierbei wurde gefunden, dass verschiedene Säuren, deren Nitrile und Amide näher beschrieben werden, der Reihe der normalen und aliphatischen Säuren angehören.

Da, wie eben erwähnt, die Methode der Darstellung von Nitrilen aus Amiden in den höheren Reihen der geringeren Ausbeute wegen nicht in Anwendung gebracht werden konnte, so wäre ein Abbau der höher gegliederten Säuren auf diesem Wege fast unmöglich gewesen, wenn nicht gleichzeitig für eine gute Darstellungsweise der Nitrile aus den Aminen gesorgt worden wäre. Auch hier wiederum sind es Brom und Alkali, zu denen man seine Zuflucht nehmen muss. Lässt man auf ein salzsaures Amin in wässriger Lösung Brom einwirken, so sinkt ein Oel zu Boden, welches nach Zusatz von Alkali beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich unter stürmischer Reaction fast quantitativ in Nitril verwandelt. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$R' CH_2 NH_2 H Cl + 2\ Br Br + 5\ KOH = R' CN + K Cl + 4\ K Br + 5\ H_2 O.$$

Nach diesen Darlegungen ist nun das Verfahren, eine höhere Säure abzubauen, auf das Bestimmteste gegeben. Man gelangt zu dem gewünschten Ziel, wenn man nacheinander die Säure in den Aether, diesen in das Amid, letzteres in den Harnstoff und dann in das Amin der nächst niederen Reihe verwandelt. Das Amin wird ferner in das Nitril mit demselben Kohlenstoffgehalt übergeführt, um aus diesem wieder das Amid, den Harnstoff und das kohlenstoffärmere Amin zu gewinnen u. s. w.

Gelang es nun, eine höhere Säure bis zur Nonoxylsäure herab abzubauen und die Identität dieser neuen Säure mit der bereits bekannten nachzuweisen, so war auf diese Weise eine ganze Reihe von gleichconstituirten Säuren durch den Versuch mit einander verkittet. Dieses Ziel ist in der vorliegenden Arbeit nicht vollständig erreicht worden. Wegen Mangel an Zeit habe ich bei der Caprinsäure stehen bleiben müssen; da letztere jedoch von Guthzeit[1]) aus normalem Octyljodid dargestellt wurde, so ist auf diese Weise die Verbindung auch mit der Nonoxylsäure hergestellt.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchung wählte ich die

Laurinsäure.

$C_{12}\ H_{24}\ O_2$.

Die Laurinsäure wurde von Marsson[2]) im Lorbeerfett (Oleum Lauri unguinosum) entdeckt, welches in den Früchten von Laurus nobilis enthalten ist. Marsson zog grobgepulverte Lorbeeren mit heissem Weingeist aus und beobachtete, dass sich beim Verdunsten der Lösung ein flockiger Niederschlag absetzte, der sich alsbald als eine Fettsubstanz zu erkennen gab; Marsson nannte dieselbe, deren Verhalten an das damals schon bekannte Stearin erinnerte, Laurostearin. Dasselbe stellte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol einen weissen Körper dar, welcher den constanten Schmelzpunkt 44—45° C. besass. Bei der Destillation des

[1]) Guthzeit, Lieb. Ann. DIV, 5.
[2]) Marsson, Lieb. Ann. XXXXI, 330.

Laurostearins wurde Acrolein beobachtet, ein Beweis, dass im ursprünglichen Körper Glycerin enthalten war. Das Laurostearin wurde desshalb mit Kalilauge verseift, und eine Säure gewonnen, welche im Zustande der Reinheit den Schmelzpunkt 42—43° C. zeigte. Dieselbe erhielt den Namen Laurostearinsäure; ihre Formel wurde durch Analyse und Silberbestimmung zu C_{12} H_{24} O_2 festgestellt.

Eine analoge Säure wurde von Stahmer[1]) im Fett der Pichurimbohnen aufgefunden und als Pichurimtalgsäure beschrieben; ferner findet sie sich im Cocusnussoel (Görgey[2]) und in dem Fangkallak-Fett, das aus den Früchten von Cylicodaphne sebifera stammt und nach Oudemanns[3]) ausser Elaïn bis zu 85 Procent Laurin enthält.

Endlich ist die Laurinsäure in dem Fette einer Schildlaus, Cocus Axen, enthalten und ihre Darstellungsweise aus demselben von Hoppe[4]) beschrieben worden.

Um Laurinsäure als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen zu gewinnen, bedient man sich am besten des Verfahrens von Krafft,[5]) welches gestattet, durch eine Reihe einfacher Operationen jede beliebige Quantität der Säure aus dem Lorbeeroel im Zustande der Reinheit darzustellen.

Nach diesem Verfahren wird das Lorbeeroel, welches durch Auspressen der Lorbeer-Früchte erhalten worden ist, mehrere Stunden mit Alkalilauge

---

[1]) Stahmer, Lieb. Ann. LIII, 393.
[2]) Görgey, Lieb. Ann. LXVI, 295.
[3]) Oudemanns, Zeitschrift für Chem. LXXX, 102.
[4]) Hoppe, Journ. p. Chem. LXXX, 102.
[5]) Krafft, Berichte d. deutsch. chem. Ges. XII, 1665, XIII, 1415.

gekocht, um den darin enthaltenen Glycerinester zu verseifen und das aetherische Oel zu entfernen. Die Seife wird dann sofort mit Salzsäure zersetzt, das abgeschiedene Gemenge von Fettsäuren wiederholt mit warmem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen unter vermindertem Luftdruck destillirt, bei welcher Operation Laurinsäure zuerst übergeht; man wiederholt die Destillation mehrmals und zwar wird jedesmal so lange destillirt, als das Uebergehende noch leicht erstarrt. Auf diesem Wege gelangt man alsbald zu einer vollständig reinen Laurinsäure.

Ich habe diese Bedingungen im Allgemeinen eingehalten, nur wurde die gebildete Seife, nicht sofort mit Salzsäure zersetzt, sondern durch Aussalzen zunächst vom Glycerin und der überschüssigen Alkalilauge befreit, nach dem Erstarren abgehoben, gewaschen, in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt. Nach mehrfachem Destilliren im Vacuum erhielt ich eine in schönen weissen Blättchen oder Nadeln krystallisirende Laurinsäure, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol ihren Schmelzpunct 43—44° C. nicht mehr änderte.

Von einer Analyse der Substanz glaubte ich absehen zu dürfen, da ihre Identität mit der schon oft beschriebenen Laurinsäure durch die Darstellungsweise und die Beobachtung ihrer Eigenschaften genügend festgestellt war.

Da ich für meine weiteren Versuche den Aethyläther dieser Säure darstellen musste, so habe ich es vorgezogen, von der wiederholten Destillation im luftverdünnten Raum, welche doch immer mit einiger

Gefahr verbunden ist, abzusehen und stets einmal destillirte Säure, welche von etwa anhaftendem Oel durch eine Presse möglichst befreit war, verwendet; der Siedepunct des Aethers gab mir den erwünschten Anhalts für die Reinheit meines Materials.

Laurinsäure-Aethylester.

$$C_{11}\,H_{23}\,CO\diagdown \atop C_2\,H_5\,\diagup O$$

Derselbe ist bereits von Delffs[1]) nach der bekannten Methode dargestellt worden. Auch ich habe in eine Auflösung der Säure in Alkohol trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung unter Erwärmen eingeleitet, das Reactionsproduct in Wasser gegossen, durch häufiges Auswaschen von der Salzsäure befreit, und nachdem das Wasser durch frisch geglühtes Chlorcalcium entfernt war, destillirt.

Der Siedepunct des Aethers liegt bei 269° C., wie ihn schon Delffs angiebt. Er bildet eine angenehm nach Obst riechende, farblose Flüssigkeit.

Laurinsäureamid.

$C_{11}\,H_{23}\,C\,O\,NH_2$

Zur Darstellung des Amids, über welches ich keine Literatur-Angabe gefunden habe, wurde die Fraction 265°—275° C. mit 33 procentigem wässrigem Ammoniak in Röhren eingeschlossen und bei 220° C. 5—6 Stunden lang digerirt.

---

[1]) Delffs, Lieb. Ann. LXXXXII, 278.

Da kein grosser Druck in den Röhren entsteht, konnte ich jede Röhre mit beiläufig 40 Gramm Aether beschicken.

Nach dem Oeffnen der Röhren wird der ganze Inhalt derselben auf dem Wasserbade von dem anhaftenden Wasser und dem darin enthaltenen Ammoniak befreit, und dann in einem Kolben mit Rückflusskühler in Aether gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Amid in schönen weissen Blättchen aus, welche nur noch ein bis zweimal umkrystallisirt zu werden brauchen, um den constanten Schmelzpunct 110° C. zu zeigen.

Ich habe aus dem Krystallbrei zunächst durch Pressen in einem Leinwandtuch mit der Hand die Hauptmenge der Lauge entfernt und schliesslich unter der Presse die letzten Spuren von Flüssigkeit beseitigt; diese Operationen wurden nach einer jeden neuen Umkrystallisation wiederholt. Es gelingt auf diese Weise in ganz kurzer Zeit drei bis viermal umzukrystallisiren, während mittelst der Saugpumpe das Amid nur äusserst schwierig von der Mutterlauge befreit wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers habe ich die noch warme Flüssigkeit für sich destillirt, wobei auch das noch gelöst gewesene Amid mit übergeht und das Destillat von Neuem eingeschlossen. Die Ausbeute betrug etwa 50 Procent.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz lieferte Zahlen, welche der Formel

$$C_{11}\,H_{23}\,CO\,NH_2$$

entsprechen.

0,3124 Substanz gaben 0,8296 CO_2 und 0,3522 H_2O.

	Theorie.		Versuch.
C_{12}	144	72,36	72,43
H_{25}	25	12,56	12,52
N	14	7,04	—
O	16	8,04	—
	199	100,00	

Undecyllaurinsäureharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\ C_{11}\ H_{23} \\ NH\ C_{12}\ H_{23}\ O. \end{cases}$$

Beim Einhalten der oben angegebenen Verhältnisse, indem man nämlich auf 2 Mol. Amid (20 gr.) 1 Mol. Brom (8 gr.) anwendet, zeigt es sich, dass in dieser Reihe die Menge Brom zur Lösung des Amides nicht reicht. Ich habe daher das Amid (20 gr.) mit dem gleichen Gewicht Brom (20 gr.) übergossen, wodurch ein krystallinischer Brei entsteht, und die dem Brom entsprechende Menge Alkali in fünfprocentiger Lösung hinzugegeben. Durch dieses Gemenge wurde alsdann Wasserdampf geleitet, einerseits um die Harnstoffbildung, welche schon unter 100° C. vor sich geht, zu vollenden, andrerseits um das in kleiner Menge gebildete Nitril abzutreiben. Die Operation wird so lange fortgesetzt, bis der Harnstoff auf der Flüssigkeit zu einem Oel zusammengeschmolzen ist, was in der Regel schon nach ganz kurzer Zeit erfolgt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit auf ein ausgespanntes Leintuch gegossen, der Harnstoff gesammelt und nach

dem Abpressen zwischen Fliesspapier wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Ich habe auch hier die Mutterlauge durch Pressen von den Krystallen befreit, eine Manipulation, die ich nicht genug empfehlen kann, da man durch Absaugen nur ausserordentlich langsam und selbst dann nicht einmal vollständig zum Ziele gelangt. Man erhält auf diesem Wege eine in weissen Schüppchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpuncte 108° C. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Procent der theoretischen.

Bei der Analyse wurden die Werthe erhalten, welche zu der Formel $CO\begin{matrix}NH\,C_{11}\,H_{23}\\NH\,C_{12}\,H_{23}\,O\end{matrix}$ führen.

0,2922 Substanz lieferten 0,7746 CO_2 u. 0,3146 H_2O.
0,3122 „ „ 0,8269 CO_2 u. 0,3392 H_2O.

	Theorie.		Versuch.	
C_{24}	288	72,72	72,29	72,23
H_{48}	48	12,13	11,96	12,07
N_2	28	7,07	—	—
O_2	32	8,08	—	—
	396	100,00		

Undecylamin.

$C_{11}\,H_{23}\,NH_2$.

Um den Harnstoff in Amin zu verwandeln, bedient man sich, wie bereits erwähnt, der Zersetzung mit Salzsäure im Einschlussrohr oder der

Destillation über festem Alkali. Die erste Methode ist die umständlichere; ganz abgesehen von der Gefahr durch Springen der Röhren Substanz zu verlieren, da die sich entwickelnde Kohlensäure immerhin einen bedeutenden Druck ausübt, braucht man zum wenigsten fünf Stunden, um eine vollständige Zersetzung herbeizuführen. Ich habe es daher vorgezogen, den Harnstoff mit einem Ueberschuss von gepulvertem Kaliumhydrat zusammenzureiben und aus kleinen Retorten bei gelinder Wärme zu destilliren. Die Base ging als farblose Flüssigkeit von characteristischem Amingeruch über und erstarrte alsbald in der Vorlage zu schönen weissen Krystallen. Um das Amin von den gleichzeitig auftretenden nicht basischen Producten, die zum grössten Theile aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestanden, zu befreien, wurde es in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasserdampf behandelt. Die Base, aus dem salzsauren Salz von neuem in Freiheit gesetzt, wurde über Kaliumhydrat getrocknet und destillirt.

Das reine Amin ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, es schmilzt jedoch schon in der Handwärme; sein genauer Schmelzpunct ist 16,5°, der Siedepunct liegt bei 233—34°. Die Verbrennung der Base führte zu folgenden Zahlen:

0,2654 Substanz lieferten 0,7520 CO_2 und 0,3518 H_2O.

	Theorie.		Versuch.
C_{11}	132	77,19	77,27
H_{25}	25	14,62	14,72
N	14	8,19	—
	171	100,00	

Die so erhaltene Base ist eine primäre, welche mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft anzieht und zu einer porzellanartigen Masse erstarrt.

Ihre primäre Natur wurde überdies sowohl durch die Hofmann'sche Isonitrilreaction, als auch durch die von demselben Forscher gelehrte Ueberführung in das Senfoel unzweifelhaft festgestellt. Mit Chloroform und Alkali erwärmt giebt sich alsbald die Isonitrilbildung durch ihren charakteristischen Geruch und Geschmack zu erkennen.

Mit Schwefelkohlenstoff bildet sie das undecylsulfocarbaminsaure Undecylamin, welches mit Kupfersulfat gemischt und mit Wasserdampf behandelt einen deutlichen Senfoelgeruch entwickelt.

Das salzsaure Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und lässt sich in Krystallen erhalten. Auch das Platinsalz krystallisirt in schönen Blättchen. Die Formel

$$2\,(C_{11}\,H_{25}\,N\,H\,Cl)\,Pt\,Cl_4$$

wurde durch die Analyse bestätigt.

0,3972 Substanz lieferten 0,1024 Platin.

	Theorie.	Versuch.
Pt pCt.	25,89	25,78

Mit Jodmethyl verbindet sich die Base unter heftiger Wärmeentwickelung und starkem Aufschäumen, und nach Zusatz von concentrirter Alkalilauge fällt das krystallisirte Jodid der Ammoniumbase heraus.

Undecylnitril.

$C_{10}\ H_{21}\ CN$.

Wie bereits erwähnt, lassen sich die Amine zumal der höheren Reihen mit Leichtigkeit in Nitrile überführen.

$$R\ CH_2\ NH_2\ HCl + 2\ BrBr + 5\ KOH = R\ CN + 4\ KBr + KCl + 5\ H_2O.$$

Man hat es hier, wie bereits A. W. Hofmann[1]) bemerkt, mit einer Art umgekehrter Mendius'scher Reaction zu thun. Die bei der Umwandlung der Nitrile in Amine nach dem Mendius'schen Verfahren dem Nitril zugeführten vier Wasserstoffatome werden mittelst Brom und Alkali wieder entfernt.

Zu dem Ende löst man das salzsaure Salz in Wasser und fügt soviel Brom hinzu, dass auf 1 Mol. Base 2 Mol. Brom kommen. Das entstandene Product, ($RNBr_2$) welches sich in Form eines braunen Oels zu Boden schlägt, wird nun mit fünf Mol. Alkali in fünfprocentiger Lösung übergossen und durch dieses Gemisch unter Umschütteln Wasserdampf geleitet. Dabei destillirt das Nitril, nachdem es sich unter heftiger Reaction gebildet hat, als farblose Flüssigkeit über und macht den Eindruck eines völlig reinen Körpers. Bei eingehender Prüfung findet man indessen eine Thatsache, die, wie ich von Hr. Prof. A. W. Hofmann erfahre, auch bei der Darstellung des Octonitrils aus dem Octylamin beobachtet worden ist, dass dasselbe noch Brom enthält und einer sorgfältigen Reinigung bedarf, ehe man es analysiren kann. Nach dem Trocknen mit festem Kaliumhydrat

[1]) Hofmann, Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVII, 1921.

wurde es längere Zeit mit Natrium bei etwa 150° C. erwärmt und nach Entfernung des unangegriffenen Metalles für sich destillirt. Diese Vorsicht ist unbedingt geboten. Bei höherer Temperatur entstehen eigenthümlich riechende Basen, wahrscheinlich nach Art der Kyanaethine zusammengesetzt, die das Nitril wieder verunreinigen würden. Endlich wurde es noch über Phosphorsäureanhydrid rectificirt. So dargestellt bildet es eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 253—54° C. siedet.

Die Formel C_{11} H_{21} N verlangt folgende Werthe, welche durch die Analyse bestätigt wurden.

0,2434 Substanz lieferten 0,7041 CO_2 und 0,2793 H_2O.

		Theorie.	Versuch.
C_{11}	132	79,05	78,89
H_{21}	21	12,57	12,74
N	14	8,38	—
	167	100,00	

Undecoxylsäureamid.

C_{10} H_{21} CO NH_2.

Lässt man das Nitril 24 Stunden in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure stehen oder erwärmt diese Lösung über gelindem Feuer, so scheidet sich beim Eingiessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser das Amid C_{10} H_{21} CO NH_2 in schönen weissen Krystallen

aus. Da sich beim Erwärmen die Mischung leicht überhitzt und ein mehr oder weniger gefärbtes Product erhalten wird, so ist das Stehenlassen in der Kälte entschieden vorzuziehen.

Nach öfterem Umkrystallisiren aus Aether zeigte das Amid den constanten Schmelzpunct 103° C. 0,2851 Substanz lieferten 19,6 cc. Stickstoff bei einem Barometerdruck von 762 mm und der Temperatur 16° C. (f = 10,5 mm.).

	Theorie.		Versuch.
C_{11}	132	71,35	—
H_{23}	23	12,43	—
N	14	7,57	8,06
O	16	8,65	—
	185	100,00	

Caprinundecoxylsäureharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\ C_{10}\ H_{21} \\ NH\ C_{11}\ H_{21}\ O \end{cases}$$

Auf dem oben beschriebenen Wege wurde dieses Amid in den Harnstoff verwandelt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt er bei 105° C.

Seine Zusammensetzung ist:

$$C_{22}\ H_{44}\ N_2\ O_2.$$

0,3230 Substanz gaben 0,8432 CO_2 und 0,3497 H_2O.

	Theorie.		Versuch.
C_{22}	264	71,74	71,19
H_{44}	44	11,95	12,02
N_2	28	7,61	—
O_2	32	8,70	—
	368	100,00	

Caprinamin.

C_{10} H_{21} NH_2.

Bei der Destillation des Harnstoffs mit gepulvertem Kaliumhydrat ging neben ungesättigtem Kohlenwasserstoff, aus dem Säurereste stammend, das Amin der zehnten Reihe über. Es wurde in derselben Weise wie das vorher beschriebene Amin gereinigt und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. In einer Kältemischung erstarrt es alsbald und bei 17° C. ist es vollständig geschmolzen. Sein Siedepunct liegt bei 216–18° C. Mit Chloroform liefert es Isonitril, die Senfoelbildung ist wegen seines niedrigen Siedepunctes noch deutlicher zu erkennen, als bei dem früher beschriebenen Amin; mit Jodmethyl verbindet sich die Base unter heftiger Wärmeentwicklung.

Das in Blättchen krystallisirende Platinsalz ergab Zahlen, welche der Formel

$$2\ (C_{10}\ H_{23}\ N\ H\ Cl)\ Pt\ Cl_4$$

entsprechen,

0,3406 Substanz lieferten 0,0917 Platin.

	Theorie.	Versuch.
Pt pCt.	26,89	26,92

Caprinsäurenitril.

$C_9\ H_{19}\ CN.$

Das Amin wurde durch Brom und Alkali in das Nitril übergeführt. Auf dieselbe Weise wie das vorhin beschriebene gereinigt, bildet es eine farblose Flüssigkeit, welche bei 235 37° C. siedet, mit all' den Eigenschaften, welche dem Undecylnitril zukommen, so dass ich auf eine Analyse verzichten zu können glaubte.

Caprinsäureamid.

$C_9\ H_{19}\ C\ O\ N\ H_2$

Das Nitril löst sich ebenfalls leicht in concentrirter Schwefelsäure und nach 24stündigem Stehen

scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Amid $C_9 H_{19} CONH_2$ in schönen weissen Blättchen aus, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Aether bei 108° C. schmelzen.

Dieses Amid ist bereits von Rowney[1]) durch Stehenlassen des Aethers mit Ammoniak dargestellt worden. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz es schon unter 100° C. Allein er fügt gleich hinzu, dass er nur soviel als zu einer Analyse hinreichte, besessen habe.

Da das Amid alle Eigenschaften dieser Körperklasse besitzt, habe ich es nicht analysirt, sondern sogleich in die Caprinsäure übergeführt.

Caprinsäure.

$C_{10} H_{20} O_2$

Erhitzt man das Amid mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, so geht es nur sehr langsam in die Säure über. Schneller gelangt man zum Ziel, wenn man das Amid mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler etwa eine Viertelstunde lang kocht. Das oben aufschwimmende Oel wurde noch warm abgehoben und mit lauwarmem Wasser gewaschen. Beim Erkalten

[1]) Rowney, Lieb. Ann. LXXIX, 243.

erstarrte die Säure blättrig krystallinisch und nach zweimaliger Destillation über Phosphorsäureanhydrid schmolz sie bei 28—29° C. und siedete bei 268—71° C. Das Silbersalz, welches man durch Zusatz von Silbernitrat zu dem Ammoniaksalz der Säure erhält, ist in Ammoniak leicht löslich und krystallisirt nach dem Verjagen desselben bei gelinder Wärme in schönen wohlausgebildeten Nadeln.

Die Formel $C_{10} H_{19} O_2 Ag$ wurde durch eine Silberbestimmung bestätigt:

	Theorie.	Versuch.
Ag pCt.	38,71.	38,69.

Beim Glühen des Silbersalzes hinterliessen 0,2088 Substanz 0,0808 metallisches Silber.

Das Calcium-, Baryum- und Kupfersalz sind in Wasser schwer löslich, während das Magnesiumsalz, in schönen Nadeln ausfallend, sich ziemlich leicht löst und bequem umkrystallisirt werden kann. Das Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser leicht löslich.

Die Caprinsäure ist in den verschiedensten Materialien aufgefunden worden.

Chevreul und Lerch[1]) fanden sie in der Butter der Kuh und der Ziege, indem sie dieselbe mit Kalilauge verseiften, dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegten und die flüchtigen Fettsäuren abdestillirten. Durch Krystallisation der Baryumsalze wurden sie aus dem Säuregemenge getrennt.

[1]) Chevreul u. Lerch, Lieb. Ann. ILIX, 226.

Gottlieb[1]) gewann sie bei der trocknen Destillation der Oelsäure neben Caprylsäure und niederen Fettsäuren. Durch Lösen in verdünntem kohlensaurem Natrium werden die Kohlenwasserstoffe entfernt, die Seifen mit Weinsäure zerlegt, destillirt und nach der Methode von Lerch getrennt.

Redtenbacher [2]) hat bei fortgesetzter Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure neben den niederen Fettsäuren eine Säure, die er wegen des Baryumsalzes unzweifelhaft für Caprinsäure hält, beobachtet.

Görgey[3]) verseifte Cocosnussöl mit Kalilauge und destillirte nach Zerlegung mit Schwefelsäure die flüchtigen Fettsäuren ab.

Aus dem Baryumsalz stellte er die reine Säure dar, welche bei 30° C. schmilzt.

Gerhardt und Cahours[4]) gewannen die Caprinsäure bei der Behandlung des Rautenoels mit Salpetersäure.

Rowney[5]) giebt als neue Quelle das Fuseloel der schottischen Brennereien an. Er destillirte dasselbe, bis ein dunkel gefärbter, oeliger Rückstand in der Retorte verblieb, und gewann aus diesem die Säure nach den üblichen Methoden. Nach seinen Angaben beginnt sie bei 27,2° C. flüssig zu werden und ist bei 46,6° erst vollständig geschmolzen. Er hat verschiedene Salze dargestellt. Das Silbersalz ist wenig löslich

---

[1]) Gottlieb, Lieb. Ann. LVII, 63.
[2]) Redtenbacher, Lieb. Ann. LIX, 54.
[3]) Görgey, Lieb. Ann. LXVI, 295.
[4]) Gerhardt u. Cahours, Lieb. Ann. LXVII, 245.
[5]) Rowney, Lieb. Ann. LXXIX, 236.

in kochendem Wasser, leicht in Ammoniak, daraus in Nadeln krystallisirend; das Baryumsalz schwer, Kalk- und Magnesiumsalz leichter löslich in Wasser; das Kupfersalz unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Ammoniak; das Natriumsalz leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Fischer[1]) hat im rohen Weinfuseloel den Caprinsäureaether gefunden, was Delffs bereits vermuthet hatte. Bei der Zersetzung des rohen aus dem Weinfuseloel dargestellten Oenantaethers mit Baryumhydrat erhielt er ein Gemenge fetter Säuren, welche er nach dem Princip der partiellen Fällung auf verschiedene Fettsäuren untersuchte. Das am schwersten lösliche Baryumsalz wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und mit Salzsäure zersetzt. Er fand den Schmelzpunct der Säure bei 29,5° C. und den bei 264° C.

Grimm[2]) hat ebenfalls aus dem rohen Weinfuseloel nach einer ähnlichen Methode eine Caprinsäure erhalten, deren Schmelzpunct bei 30° C. und deren Siedepunct bei 268—70° C. liegt.

Guthzeit[3]) hat die Säure endlich synthetisch gewonnen. Er liess Octyljodid, welches er aus normalem Octylalkohol, den er in vorzüglicher Reinheit von Trommsdorff in Erfurt bezogen hatte, auf Natriumacetessigaether einwirken und gelangte so zu dem Octylacetessigaether. Durch Kochen mit Alkali erhielt er das Octylaceton,

---

[1]) Fischer, Lieb. Ann. CXVIII, 307.
[2]) Grimm, Lieb. Ann. CLVII, 264.
[3]) Guthzeit, Lieb. Ann. DIV, 5.

Methylnonylketon und die normale Octylessigsäure oder Caprinsäure, welche bei 29,5°—30° C. schmilzt und bei 265°—67° C. siedet.

Man erkennt unschwer, dass die von mir dargestellte Caprinsäure mit der aus den verschiedensten Materialien gewonnenen identisch ist, und dass ich wohl zu der Behauptung berechtigt bin, dass die in der beschriebenen Weise abgebaute Laurinsäure die normale Säure sei.

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche wurden während der Osternferien des Jahres 1885 in dem Privatlaboratorium des Herrn Professor A. W. Hofmann ausgeführt, welcher mir dasselbe während dieser Zeit freundlichst überlassen hat.

Nicht nur für diese Gunst, sondern für das mir stets in so reichem Masse zu Theil gewordene Wohlwollen fühle ich das Bedürfniss, meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle auf das Herzlichste zu danken.